

# PRODUCTION OF ORGANOSILOXANE HAVING ALKOXYSILYL GROUP

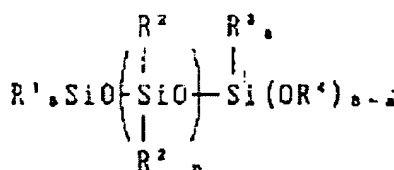
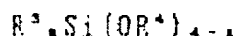
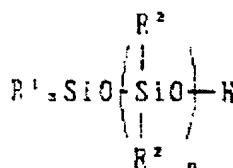
**Patent number:** JP3197486  
**Publication date:** 1991-08-28  
**Inventor:** MIYOSHI TAKASHI; INOUE YOSHIO  
**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO  
**Classification:**  
**- international:** B01J23/02; B01J27/138; B01J27/232; C07B61/00; C07F7/18; C08G77/38  
**- european:**  
**Application number:** JP19890339091 19891226  
**Priority number(s):** JP19890339091 19891226

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP3197486

**PURPOSE:** To readily obtain the subject compound useful as a modifying agent or surface treating agent for inorganic or organic materials in good yield by reacting a specific silanol compound with an alkoxy silane compound in the presence of a catalyst such as an alkali (earth) metal hydroxide.

**CONSTITUTION:** One mol compound (e.g. methyldiphenolsilanol) expressed by formula I [ $R<1>$  and  $R<2>$  are (substituted) monofunctional hydrocarbon; (n) is 0-10] is reacted with  $\geq 1$  mol, preferably  $\geq 1.05$  mol compound (e.g. tetramethoxysilane) expressed by formula II [ $R<3>$  and  $R<4>$  are (substituted) monofunctional hydrocarbon; (a) is 0-2] in the presence of at least one catalyst (preferably calcium hydroxide, calcium chloride, etc.) selected from hydroxides, oxides, basic metal salts of alkali (earth) metals preferably at 50-100 deg.C to afford the objective compound expressed by formula III.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-197486

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月28日

C 07 F 7/18

Y

8018-4H

B 01 J 23/02

27/138

27/232

C 08 G 77/38

NUF

6791-4J

// C 07 B 61/00

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 アルコキシシリル基を有するオルガノシロキサンの製造方法

⑯ 特 願 平1-339091

⑰ 出 願 平1(1989)12月26日

⑱ 発 明 者 三 好 敬 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社

シリコン電子材料技術研究所内

⑲ 発 明 者 井 上 凱 夫 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社

シリコン電子材料技術研究所内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山本 亮一 外1名

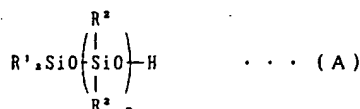
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

アルコキシシリル基を有するオルガノシロキサ  
ンの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 一般式



(式中、 $R^1, R^2$  は非置換又は置換1価炭化水素基を表し、 $n$  は0~10の整数を表す)で示される化合物1モルに対し、

## 一般式

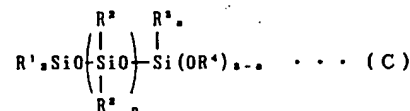


(式中、 $R^3, R^4$  は非置換又は置換1価炭化水素基を表し、 $a$  は0, 1又は2を表す)で示される化合物1モル以上を、

アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、塩化物、酸化物あるいは塩基性金属塩から選ばれ

る少なくとも1種の触媒の存在下に反応させることを特徴とする、

## 一般式



(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, n$  及び  $a$  は前記に同じ)で示されるオルガノシロキサンの製造方法。

2. 前記一般式(A)で示される化合物が式 $R^1 \cdot SiOH$ 

(式中、 $R^1$  はメチル基、ビニル基、フェニル基又はトリフロロプロピル基を表す)で示され、前記一般式(B)で示される化合物が式 $Si(OR^4)_a$  (式中、 $R^4$  はメチル基又はエチル基を表す)で示されるものである請求項1に記載のオルガノシロキサンの製造方法。

## 3. 水酸化カルシウム、塩化カルシウム、塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸マグネシウムから選択される少なくとも一種を触媒とする請求項1に記載のオルガノシロキサンの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、アルコキシシリル基を有し無機材料あるいは有機材料の改質剤や表面処理剤等として有用とされるオルガノシロキサンを容易に収率よく製造することのできる方法に関するものである。

〔従来の技術及び課題〕

アルコキシシリル基を有する有機けい素化合物としてはカーボンファンクショナルシランが広く知られており、様々な分野で使用されている。例えば、シランカップリング剤においては無機質材料や有機質材料への処理剤、添加剤として用いられ、複合材料の機械強度、接着性の向上、電気特性の安定化、樹脂改質、シーリング剤の接着性向上用プライマー、シリコンRTVゴムの架橋剤あるいはシリコンワニス原料等として広く応用されている。

末端アルコキシシリル基を有するオルガノシロキサンも同様の用途に有用である。

これらは1個のシラノール基を有するオルガノ

シランあるいは末端にシラノール基を有するオルガノシロキサンをアルコキシシランと縮合反応させることによって得ることができるが、従来、この縮合反応は触媒の不在又は存在下で行なわれ、触媒を用いるときはアミン、カルボン酸あるいは亜鉛、すず、鉄等の金属のカルボン酸塩が使用されていた。

また、他の方法としてクロロシランをシラノール基を有する有機けい素化合物とアミン等のハロゲン化水素受容体の存在下に反応させる方法（特開昭 61-247756号公報参照）も知られている。

前者においては、触媒を用いない場合には反応が十分に進行しないという問題があり、触媒を使用した場合でもアルコキシ基が1分子中に2個以上ある原料を用いると副生成物が多くなるという問題があり、いずれにしても反応収率が低下し、さらに、触媒として用いたアミン、カルボン酸、金属のカルボン酸塩を生成物から除去することが困難であり不純物として混入することがあった。後者においては副生成物であるハロゲン化水素受

3

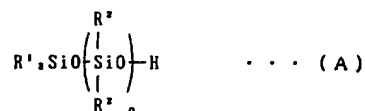
容体の塩を生成物から除去することが困難であり、低分子量の生成物でも蒸留によって分離することは難しく、分子量の大きい生成物ではこの塩の除去は不可能であった。

したがって、シラノール基をもつ有機けい素化合物を原料とする末端アルコキシシリル基含有オルガノシロキサンの製造方法として、このような問題点がなく、容易で収率の高い方法の出現が望まれていた。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は前記の課題を解決した末端アルコキシシリル基含有オルガノシロキサンの製造方法に係り、これは

一般式



（式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2$  は非置換又は置換1価炭化水素基を表し、 $n$  は0～10の整数を表す）で示される化合物1モルに対し、

4

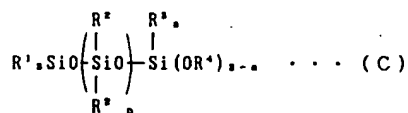
一般式



（式中、 $\text{R}^3, \text{R}^4$  は非置換又は置換1価炭化水素基を表し、 $a$  は0、1又は2を表す）で示される化合物1モル以上を、

アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、塩化物、酸化物あるいは塩基性金属塩から選ばれる少なくとも1種の触媒の存在下に反応させることを特徴とする、

一般式



（式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, n$  及び  $a$  は前記に同じ）で示されるオルガノシロキサンの製造方法を要旨とするものである。

すなわち、本発明者らは前記の課題を解決するため鋭意研究を行なった結果、シラノール基とけい素原子に結合したアルコキシ基の間の縮合反応に対する触媒の選択により目的を達成できる可能

5

6

性があることを見出し、さらに検討を重ねて本発明を完成させた。

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明の製造方法で原料とされる前記一般式 (A) で示される化合物はシラノール基を有するシラン又は末端シラノール基を有するシロキサンである。

一般式中の  $R^1, R^2$  はそれぞれ同一又は異種の、非置換又は置換 1 価炭化水素基であるが、好ましくは炭素数 1~10、特に好ましくは 1~6 のものである。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、シクロアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの基の水素原子が部分的に塩素原子、シアノ基などの有機基で置換された、ハロゲン化炭化水素基、シアノ化炭化水素基等が例示される。

又、 $n$  は 0~10、好ましくは 0~3 の整数である。

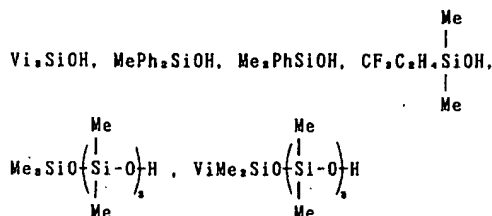
7

一般式 (B) で示される化合物として具体的には、 $Si(OMe)_4$ ,  $Si(OEt)_4$ ,  $Si(O-nPr)_4$ ,  $Si(O-iPr)_4$ ,  $MeSi(OMe)_3$ ,  $MeSi(OEt)_3$ ,  $ViSi(OMe)_3$ ,  $ViSi(OEt)_3$ ,  $Me_2Si(OMe)_2$ ,  $Me_2Si(OEt)_2$ ,  $MeViSi(OMe)_2$  などが例示されるが、これらの部分加水分解縮合生成物であってもさしつかえない。(式中、Et はエチル基、 $nPr$  は  $n$ -プロピル基、 $iPr$  は  $i$ -プロピル基をそれぞれ表す)

この一般式 (B) で示されるアルコキシシランは、前記一般式 (A) で示されるシラン又はシロキサン 1 モルに対して 1 モル以上用いるが、反応を完結させるためには好ましくは 1.05 モル以上がよく、又、反応時間を短縮させるためには更に過剰にあってもならぬ問題は無いが、多くしても効果には限界があるし経済的にも不利となるので、1.05~2.0 モルの範囲が好ましい。

本発明においては前記 (A) 成分と (B) 成分の縮合反応 (脱アルコール反応) の触媒を用いるが、効果を有するものは前記のとおりアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、塩化物、酸

一般式 (A) で示される化合物として具体的には、 $Me_3SiOH$ ,  $ViMe_2SiOH$ ,  $Vi_2MeSiOH$ ,



などが例示される。(式中、 $Me$  はメチル基、 $Vi$  はビニル基、 $Ph$  はフェニル基をそれぞれ表し、以下同様である)

他の原料とされる前記一般式 (B) で示される化合物はアルコキシシランである。

一般式中の  $R^1, R^2$  はそれぞれ同一又は異種の、非置換又は置換 1 価炭化水素基であり、 $R^1$  としては前記  $R^1, R^2$  と同様のものが例示される。又、 $R^2$  としては前記  $R^1, R^2$  と同様の 1 価炭化水素基、あるいはメトキシエチル基、エトキシエチル基等のアルコキシ置換アルキル基等が挙げられる。

又、 $a$  は 0, 1 又は 2 である。

8

化物あるいは塩基性金属塩であり、例えば、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩化物、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の酸化物、塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸マグネシウムなどの塩基性金属塩を挙げることができる。これらの中では水酸化カルシウム、塩化カルシウム、塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸マグネシウムが好ましいものである。

この触媒の使用量については特に制限はないが、前記の一般式 (A) で示される化合物 100 重量部に対して 0.1~5 重量部用いるのが効果及び経済性あるいは工業的製造の容易さの点から好ましい。

前記縮合反応 (脱アルコール反応) は 30℃ 以上 200℃ 以下の温度で行なえばよいが、好ましくは 50℃~100℃ の範囲であり、生成したアルコールを反応系外に除去しながら行なうことが更に好ま

しい。

反応を行なうに当って、反応を阻害しない溶媒であれば必要に応じて用いることができる。このような溶媒としては、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンを挙げることができる。

反応終了後、蒸留により単離精製するか、あるいは濾過により触媒を除去した後、ストリップにより過剰のアルコキシシラン、副生成物のアルコールを除去することにより目的とする末端アルコキシシリル基含有オルガノシロキサンが得られる。

#### 【実施例】

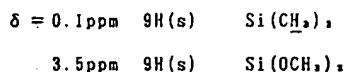
次に、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、例中の部は重量部を表す。

##### 実施例 1

メチルジフェニルシラノール 214部とテトラメトキシシラン 152.1部（前者に対するモル比 1）を温度計、冷却器、攪拌装置を備えた反応容器に仕込み、水酸化カルシウム 0.5部を加え、8時間

1 1

が確認された。この反応物を蒸留することにより、沸点 150~152℃/760mmHg を有する 1,1,1-トリメチル-3,3,3-トリメトキシジシロキサンを単離収率 94% で得た。このものの核磁気共鳴吸収 (NMR) の測定結果は下記のとおりであった。

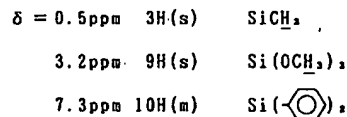


なお、赤外吸収スペクトルの測定結果は第 2 図のとおりであった。

##### 実施例 3

ビニルジメチルシラノール 306部とテトラメトキシシラン 456.6部（前者に対するモル比 1）を実施例 1 と同様な反応装置に仕込み、酸化カルシウム 5部を加え、7時間還流温度で反応させた。この反応もほぼ定量的に進行し、反応物を蒸留することにより沸点 80.5℃/38mmHg を有する 1-ビニル-1,1-ジメチル-3,3,3-トリメトキシジシロキサンを単離収率 87% で得た。このものの核磁気共鳴吸収 (NMR) の測定結果は下記のとおりであった。

還流温度で反応させた。反応後、反応物をガスクロマトグラフィーにより調べたところ、反応はほぼ定量的に進行していることが確認された。この反応物を蒸留することにより、沸点 161~164℃/3mmHg を有する 1-メチル-1,1-ジフェニル-3,3,3-トリメトキシジシロキサンが単離収率 92% で得られた。このものの核磁気共鳴吸収 (NMR) の測定結果は下記のとおりであった。

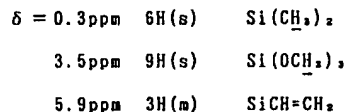


なお、赤外吸収スペクトルの測定結果は第 1 図のとおりであった。

##### 実施例 2

トリメチルシラノール 720部とテトラメトキシシラン 1216.8部（前者に対するモル比 1）を実施例 1 と同様な反応装置に仕込み、塩化カルシウム 5部を加えて 8時間還流温度で反応させた。反応後、反応物をガスクロマトグラフィーにより調べたところ、反応はほぼ定量的に進行していること

1 2



なお、赤外吸収スペクトルの測定結果は第 3 図のとおりであった。

##### 比較例 1

実施例 1 と同様の反応装置を用い、比較のために水酸化カルシウムを加えない他は実施例 1 と全く同様にして反応を行ない、ガスクロマトグラフィーで調べたところ反応は 65%（目的物純度）しか進行していなかった。

##### 比較例 2

実施例 2 と同様の反応装置を用い、比較のために塩化カルシウムを加えない他は実施例 2 と全く同様にして反応を行ない、ガスクロマトグラフィーで調べたところ反応は 71%（目的物純度）しか進行していなかった。

##### 比較例 3

実施例 3 と同様の反応装置を用い、比較のために酸化カルシウムを加えない他は実施例 3 と全く

1 3

1 4

同様にして反応を行なったところ、目的物のガスクロマトグラフィーによる純度は52%であった。この反応系には未反応の原料とともに、1分子のテトラメトキシシランに2分子のビニルジメチルシラノールが反応したのも認められ、目的物の純度を他の比較例に比べていっそう低下させた。

#### 比較例 4

トリメチルシラノール90.2部とトリエチルアミン 112部（トリメチルシラノールに対してモル比1.1）を温度計、冷却器、攪拌装置、滴下装置を備えた反応容器に仕込み、テトラクロロシラン 169.9 部（トリメチルシラノールに対してモル比1）を滴下し反応させた。滴下終了後、反応系を60℃にして熟成を行なった。熟成終了後、濾過して塩酸塩を取り除き、得られた反応物を前記と同様の反応容器に入れ、さらに尿素93部（トリメチルシラノールに対してモル比1.5）を加え、メタノール 160部（トリメチルシラノールに対してモル比5）を滴下してアルコキシ化を行なった。滴下終了後、反応系を還流条件で5時間熟成した。

熟成終了後、得られた反応物を濾過し、無田により目的物を単離したところ、出発原料に対する収率が63%という結果であった。

#### 【発明の効果】

本発明の製造方法によれば末端アルコキシシリル基を有するオルガノシロキサンを容易に収率よく得ることができるので実用的に極めて有利である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1の、第2図は実施例2の、第3図は実施例3の生成物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

特許出願人 信越化学工業株式会社

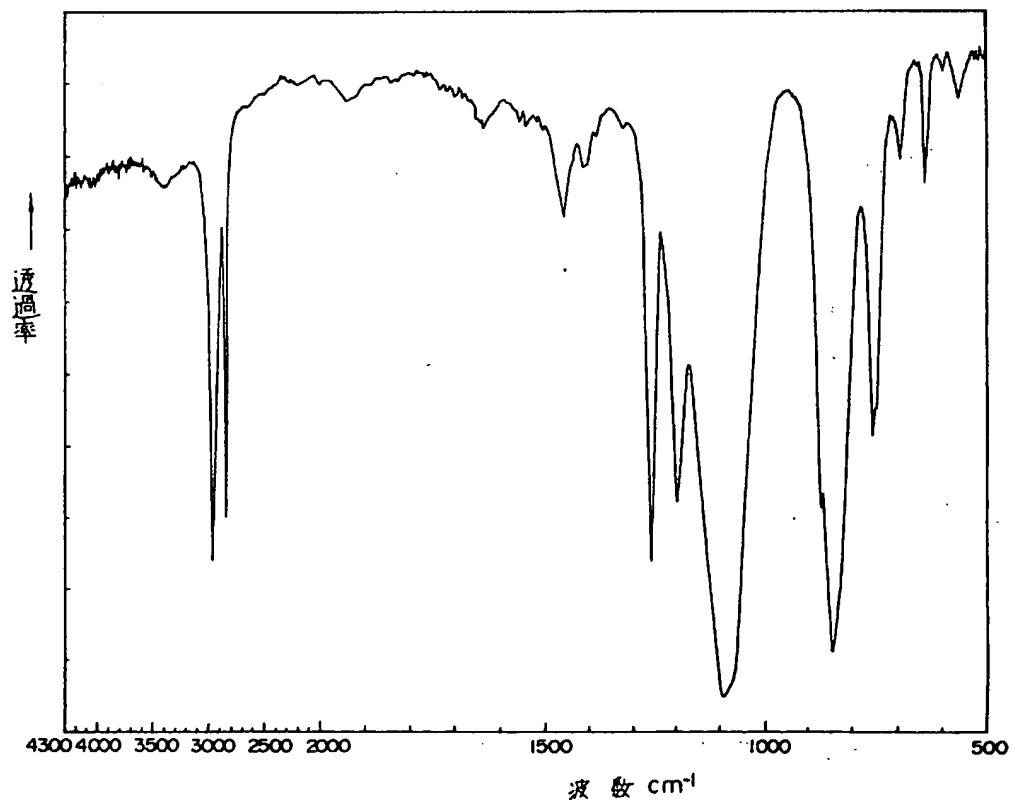
代理人・弁理士 山 本 亮 一

〃 〃 荒 井 鐘 司

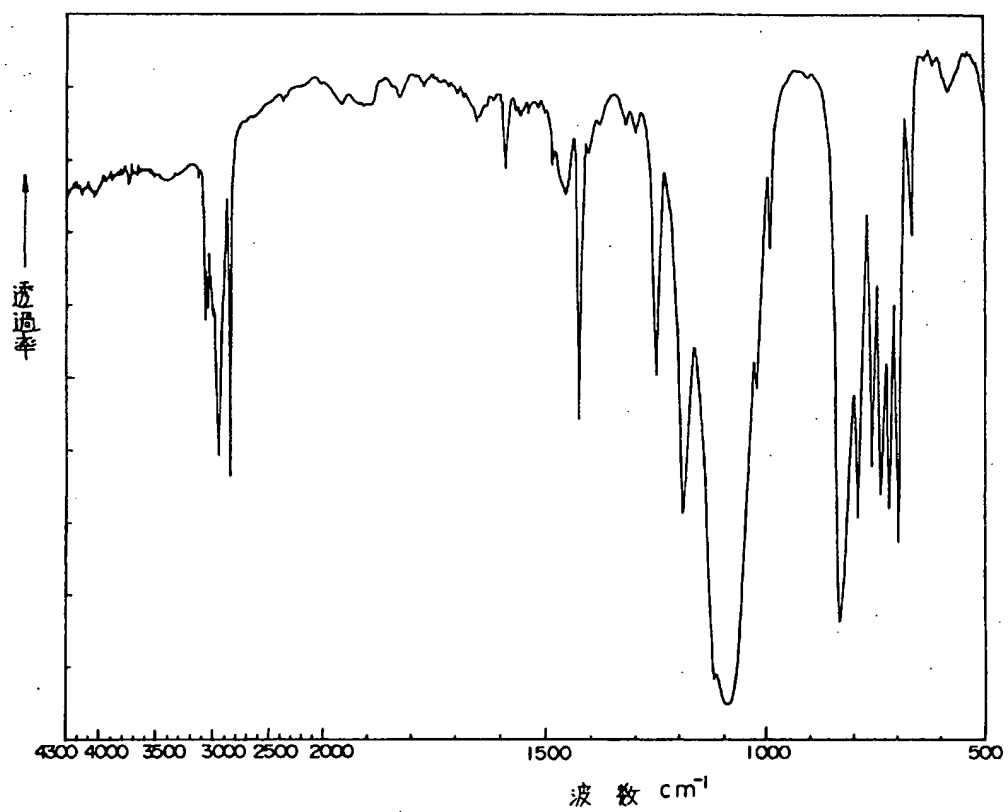
1 5

1 6

第 1 図



第 2 图



第 3 图

